



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 516 030 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92108818.3

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C08L 3/04, C08B 30/12

(22) Anmeldetag: 26.05.92

(30) Priorität: 29.05.91 DE 4117628

nat.

Caznerwiese am Bach 8K

CH-7430 Thusis(CH)

Erfinder: Casanova, Josef

Via Ginellas 2

CH-7402 Bonaduz(CH)

Erfinder: Ernst, Hansjörg

Via Calundis 19

CH-7013 Domat/Ems(CH)

Erfinder: Schultze, Hans-Joachim, Dr. rer. nat.

Tittwiesenstrasse 11

CH-7000 Chur(CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.12.92 Patentblatt 92/49

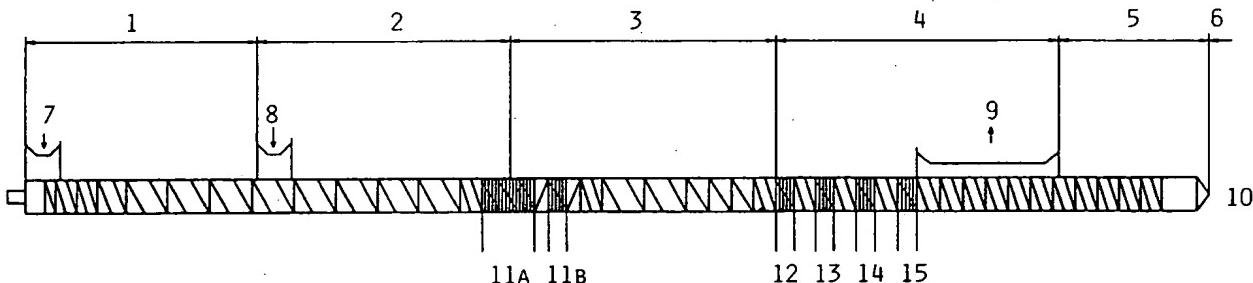
(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: EMS-INVENTA AG  
Selnaustrasse 16  
CH-8001 Zürich(CH)

(72) Erfinder: Buehler, Friedrich Severin, Dr. rer.

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Stärkeschmelze sowie nach diesem Verfahren  
erhältliche Produkte.

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren, niedrigviskosen Schmelze hoher Schmelzestabilität aus chemisch modifizierter Stärke, Weichmachern, Emulgatoren und dem bevorzugtem Additiv Harnstoff und/oder Harnstoffderivat(en). Die erfindungsgemäss Stärkeschmelze hat eine Schmelzviskosität von 500 bis 30'000 Pa.s bei 160 °C und 234,6 N in einem Göttfert-Schmelzflussviskosimeter und wird zur Herstellung von geformten Teilen jeglicher Art verwendet.



(20)

Fig. 1

EP 0 516 030 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen, niedrigviskosen, thermoplastisch verarbeitbaren Stärkeschmelze aus chemisch modifizierter Stärke, mindestens einem Weichmacher und weiteren Additiven. Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zum Durchführen dieses Verfahrens sowie eine homogene, niedrigviskose, thermoplastisch verarbeitbare Stärkeschmelze, die nach diesem Verfahren erhältlich ist.

5 Insbesondere betrifft die Erfindung eine Stärkeschmelze aus chemisch modifizierter Stärke mit einer Schmelzviskosität von 500 bis 30.000 Pa.s, gemessen bei 160°C und 236,4 N in einem Göttfert-Schmelzdurchflussviskosimeter und daraus hergestellte thermoplastisch geformte Teile, wie Granulate, Filme und Folien, Hohlkörper oder Laminate.

10 Da Stärke ein makromolekulares pflanzliches Kohlenhydrat ist, gibt es Bestrebungen, sie als sogenannte natürlichen Kunststoff auf den verschiedensten Gebieten unter Einsatz der bekannten Kunststoffverarbeitungstechniken zur Anwendung zu bringen. Aufgrund ihrer körnigen Struktur müssen native Stärken aber erst aufgeschlossen werden, bevor sie thermoplastisch verarbeitbar sind.

15 Die US-PS 4,673,438 beschreibt ein sechsstufiges Spritzgussverfahren zur Herstellung eines geformten Gegenstandes aus einer Stärke-Wasser-Zusammensetzung mit einem Wassergehalt von 5-30 Gew.-%. Nachteil des hohen Wassergehaltes ist, dass eine besondere Vorrichtung notwendig ist, damit das Plastifiziermittel Wasser bei den hohen Verarbeitungstemperaturen nicht in Form von Dampf entweicht.

20 Die WO-OS 90/05 161 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, wobei die dortige Erniedrigung der Schmelztemperatur der Stärke bzw. der Stärkederivate durch Zugabe von mindestens 5 bis 35 Gew.-% von Zuschlagstoffen mit einem definierten Löslichkeitsparameter erreicht wird.

25 Die WO-OS 90/14 938 zeigt ein Verfahren zur Herstellung eines Formteils aus einem hochamylosehaltigen Stärkematerial mit genügend Wasser mit dem Verfahrensschritt der Entgasung.

Der Nachteil von beiden oben genannten WO-Offenlegungsschriften ist, dass bei Anwendung der in der Kunststoffindustrie üblichen Verfahren, bei denen die Additive, wie z. B. Weichmacher, im festen Zustand nach der Einzugszone in die Polymerschmelze zudosiert werden, zu Inhomogenitäten in der Stärkeschmelze und dem daraus hergestellten Granulat führt. Dadurch wird der weitere Verarbeitungsprozess, z. B. infolge Strangbrüche, gestört. Auch ist die Herstellung einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren Stärkeschmelze mit in der Kunststoffindustrie üblichen, für die Verarbeitung von Polymeren ausgelegten Vorrichtungen nicht möglich. Hierzu fehlt im Stand der Technik die notwendige Lehre.

30 Außerdem hat sich die in der Kunststoffindustrie übliche Methode, die Schmelzviskosität über den Weichmachergehalt zu steuern als untauglich erwiesen, da die notwendigen grossen Mengen an Weichmacher für eine niedrigviskose Stärkeschmelze zugleich die Schmelzestabilität derart verringern, dass der Schmelzestrom abreisst, was besonders nachteilig bei der Folienherstellung ist.

35 Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren Schmelze aus chemisch modifizierter Stärke, Weichmacher und weiteren Additiven zur Verfügung zu stellen, wobei kein Fremdwasserzusatz erforderlich ist und ein störungsfreier Verarbeitungsprozess gewährleistet wird. Weiterhin soll eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens bereitgestellt werden. Schliesslich soll durch dieses Verfahren eine niedrigviskose Stärkeschmelze mit hoher Schmelzestabilität geliefert werden, woraus dann geformte Teile, insbesondere Stärkefolien, hergestellt werden können, die schnell erstarrn, eine minimale Versprödung und eine geringe Wasseraufnahme zeigen.

40 Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 1, 2 und 22 bzw. 28 gelöst.

45 Ueberraschenderweise wurde gefunden, dass eine niedrigviskose Stärkeschmelze mit hoher Schmelzestabilität herstellbar ist, wenn der Weichmachergehalt reduziert wird und bestimmte Emulgatoren und Additive zugesetzt werden.

Wird als Additiv das bzw. die Emulgierhilfsmittel Harnstoff oder Harnstoffderivate oder deren Mischungen eingesetzt, so wird zwar die Fließfähigkeit, aber nicht die Zähigkeit herabgesetzt. Eine solche Stärkeschmelze ist besonders für die Flach- und Blasfolienherstellung geeignet.

50 Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass das Aufschliessen der Stärkekörner auf kleinstem Raum erzielt werden kann, wenn die Knetelemente zu einer geschlossenen Knetkammer angeordnet werden, die eine intensive Bearbeitung der Stärke ermöglicht, wobei diese Knetkammer erst nach einer gewissen Förderstrecke nach Zugabe der flüssigen Komponenten-Mischung angeordnet ist. Dies unterscheidet sich erheblich von der Anordnung der Knetzonen gemäss dem vorgenannten Stand der Technik, in der bereits vor der Additiv-Zugabevorrichtung eine Knetzone eingebaut und unmittelbar dahinter mehrere getrennte Knetzonen angeordnet sind.

55 Das erfundungsgemäss Verfahren zur Herstellung einer homogenen thermoplastisch verarbeitbaren Schmelze aus chemisch modifizierter Stärke umfasst folgende Verfahrensschritte:

- a) Eindosieren einer chemisch modifizierten Stärke in den Einzugsbereich eines Extruders und deren Förderung,
- b) Zudosieren einer ohne Fremdwasserzusatz vorhomogenisierten, flüssigen Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung, deren Vermischung mit der Stärke bei gleichzeitiger Förderung der Stärke-Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung,
- 5 c) Aufschliessen der Stärkekörner ohne Beimischung von Fremdwasser und vollständige Plastifizierung der genannten Mischung zu einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren Schmelze und deren Förderung,
- d) Entgasen der Schmelze und deren weitere Förderung,
- 10 e) Auspressen der Schmelze durch eine Düse, wobei in den Schritten b) bis e) die genannte Mischung bzw. Schmelze hinreichend erhöhten Temperaturen, im Schritt d) einem vermindernden Druck, und in Schritt e) einem erhöhten Druck ausgesetzt wird bzw. die folgenden Verfahrensschritte
- a) Separates Eindosieren einer chemisch modifizierten Stärke und eines Weichmachers in den Einzugs-
- 15 bereich eines Extruders, deren Vermischung und Förderung
- b) Zudosieren einer ohne Fremdwasserzusatz vorhomogenisierten, flüssigen Emulgator-Additiv-Mischung, deren Vermischung mit der Stärke-Weichmacher-Mischung bei gleichzeitiger Förderung der Stärke-Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung
- c) Aufschliessen der Stärkekörner ohne Beimischung von Fremdwasser und vollständige Plastifizierung
- 20 der genannten Mischung zu einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren Schmelze und deren Förderung,
- d) Entgasen der Schmelze und deren weitere Förderung,
- e) Auspressen der Schmelze durch eine Düse,
- wobei in den Schritten b) bis e) die genannte Mischung bzw. Schmelze hinreichend erhöhten Temperaturen
- 25 , im Schritt d) einen vermindernden Druck und in Schritt e) einem erhöhten Druck ausgesetzt wird.
- In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens wird in Schritt a) ein fester Weichmacher, bevorzugt mit einem Schmelzpunkt grösser 60 °C, separat mit einer chemisch modifizierten Stärke in den Einzugsbereich eines Extruders und in Schritt b) ein zweiter Weichmacher, bevorzugt mit einem Schmelzpunkt kleiner 60 °C, als Bestandteil der flüssigen Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung ein- bzw. zudosiert.
- 30 Die erfindungsgemäss verwendete chemisch modifizierte Stärke wurde durch Umsetzung ihrer OH-Gruppen mit Harnstoff, Alkylenoxiden sowie anderen Ether-, Ester-, Urethan-, Carbamat- oder Isocyanatbildenden Stoffen hergestellt. Bevorzugt sind Hydroxylalkyl-, Acetyl- oder Carbamatstärken oder deren Mischungen. Die erfindungsgemäss eingesetzte, chemisch modifizierte Stärke weist einen natürlichen Wassergehalt von etwa 5 bis 16 Gew.-% auf. Besonders bevorzugt ist ein Wassergehalt von 8 bis 12 Gew.-%.
- 35 Der Substitutionsgrad der chemisch modifizierten Stärke beträgt 0,05 bis 0,3, bevorzugt 0,05 bis 0,1.
- Der Amylosegehalt der eingesetzten chemisch modifizierten Stärke liegt bei 20 bis 100 Gew.-%, bevorzugt bei 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 65 bis 100 Gew.-%.
- Der Weichmacher ist eine organische Verbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe, bevorzugt Polypol, besonders bevorzugt Sorbitol, Mannitol, D-Glykose, Glycerol, Polyethylenglykol, Ethylenglykol,
- 40 Propylenglykol oder Mischungen davon. Er wird in Mengen von 4,8 bis 39,8 Gew.-Teilen, bevorzugt 9,8 bis 39,8 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 25 bis 30 Gew.-Teilen eingesetzt.
- 45 Erfindungsgemäss wird das Additiv, welches bevorzugt das bzw. die Emulgierhilfsmittel Harnstoff und/oder Harnstoffderivate oder Mischungen davon ist, mit dem Emulgator, welcher einen Hydrophil-Lipophil-Balance-Wert (HLB-Wert) von 0 bis 20, bevorzugt von 10 bis 20, besitzt, bei 30-90 °C, bevorzugt bei 60 °C vorhomogenisiert. Als Emulgatoren eignen sich erfindungsgemäss Metallstearate, Glycerolmonostearat, Polyoxyethylen(20)-Sorbitanmonolaurat, Polyoxyethylen(20)-Sorbitanmonopalmitat, Polyoxyethylen(40)-Stearat, Polyoxyethylen(100)-Stearat oder deren Mischung.
- 50 Die eingesetzten Emulgatormengen betragen 0,1 bis 2 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,2 Gew.-Teile.
- Vom Emulgierhilfsmittel Harnstoff und/oder Harnstoffderivate oder deren Mischungen werden 0,1 bis 5
- 55 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-Teile; besonders bevorzugt 2 Gew.-Teile eingesetzt. Aber auch andere dem Stand der Technik entsprechende, für thermoplastische Werkstoffe übliche Additive können in Mengen von 0 bis 5 Gew.-Teile zugesetzt werden, die bevorzugt gemäss dem Stand der Technik eindosiert werden.
- Im erfindungsgemässen Verfahren wird die Stärke-Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung bzw. ihre Schmelze erhöhten Temperaturen von etwa 100 °C bis etwa 170 °C, bevorzugt 120 °C bis 150 °C, in Schritt d) einem vermindernden Druck von etwa  $-2,5 \times 10^4$  Pa bis etwa  $-6 \times 10^4$  Pa (-0,25 bis -0,6 bar), bevorzugt  $-4 \times 10^4$  Pa (-0,4 bar), in Schritt e) einem erhöhten Druck von etwa  $2 \times 10^6$  Pa bis etwa  $1 \times 10^7$  Pa (20 bis 100 bar), bevorzugt  $3 \times 10^6$  bis  $6 \times 10^6$  Pa (30 bis 60 bar), ausgesetzt.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren wird eine homogene, niedrigviskose, thermoplastisch verarbeitbare Stärkeschmelze hoher Schmelzestabilität mit einer Schmelzviskosität von 500 bis 30'000 Pa.s (160 °C/236,4 N), bevorzugt 1'000 bis 20'000 Pa.s (160 °C und 236,4 N), erhalten. Für besonders bevorzugte Anwendungen besitzt sie Schmelzviskositäten von 2'000 bis 10'000 Pa.s (160 °C/236,4 N).

5 Eine erfindungsgemäss Vorrichtung zum Durchführen des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren Schmelze aus chemisch modifizierter Stärke, Weichmacher, Emulgator und Additiv, welches bevorzugt ein Emulgierhilfsmittel ist, besteht aus einem Extruder mit mehreren beheizbaren Zonen, dessen Schnecke für die Verfahrensschritte a) und b) aus Förderelementen, für den Verfahrensschritt c) aus Knet- und Rückstauselementen und für die Verfahrensschritte d) und e) aus Förderelementen besteht. Weiterhin muss es für die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeigneter Extruder für den Verfahrensschritt a) mindestens eine Dosiervorrichtung für Feststoffe, für den Verfahrensschritt b) einen Entgasungsstutzen und für den Verfahrensschritt e) eine Düse besitzen. Durch eine solche Düse beliebiger Geometrie wird eine erfindungsgemäss Schmelze entweder in eine Spritzgussform oder im Falle der Extrusionstechnik ins Freie gepresst, wo sie beliebig weiter verformt  
10 werden kann. Bevorzugter Extruder ist ein Doppelwellenextruder, der in besonders bevorzugter Weise gleichläufige, dichtkämmende Schnecken besitzt.

Erfindungswesentlich ist eine geschlossene, bevorzugt zweistufige, Knetkammer, die durch Rückstauselemente gebildet wird, und bevorzugt Knetelemente in Rechts- und/oder Linksausführung besitzt.

Für die Einarbeitung von dem Stand der Technik entsprechenden Additiven kann die Schnecke vor dem  
20 Entgasungsschritt weitere Knetelemente in konventioneller Anordnung besitzen.

Die erfindungsgemäss erhaltene homogene Stärkeschmelze kann zu thermoplastisch geformten Teilen weiterverarbeitet werden. Bevorzugterweise wird hierzu aus der Schmelze zuerst ein Granulat hergestellt, welches lagerstabil ist und zur Produktion von thermoplastisch geformten Teilen eingesetzt wird. Diese können durch Spritzgiessen, Blasformen, Extrusion, Koextrusion oder Spritzprägen hergestellt werden.  
25 Besonders bevorzugt ist hierbei die Herstellung von Granulaten, Filmen und Folien, Hohlkörpern oder Laminaten.

Erfindungsgemäss Stärkeschmelze besteht aus 95 bis 53,2 Gew.-Teilen, bevorzugt 90 bis 57,2 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 72,8 bis 67,8 Gew.-Teilen mindestens einer chemisch modifizierten Stärke, bevorzugt mindestens einer Hydroxyalkylstärke, 4,8 bis 39,8 Gew.-Teilen, bevorzugt 9,8 bis 39,8 Gew.-  
30 Teilen, besonders bevorzugt 25 bis 30 Gew.-Teilen mindestens eines Weichmachers, 0,1 bis 2 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,2 Gew.-Teilen mindestens eines Emulgators und 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,2 Gew.-Teilen Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten oder Mischungen hiervon.

In einer ganz speziellen Ausführungsform besteht erfindungsgemäss Stärkeschmelze aus 70 Gew.-Teilen  
35 mindestens einer Hydroxyalkylstärke, 27,8 Gew.-Teilen mindestens eines Weichmachers, 0,2 Gew.-Teilen mindestens eines Emulgators und 2,0 Gew.-Teilen Harnstoff.

In einer weiteren ganz speziellen Ausführungsform hat erfindungsgemäss Stärkeschmelze folgende Zusammensetzung:

40 80 Gew.-Teile mindestens einer Hydroxyalkylstärke, 18,8 Gew.-Teile mindestens eines Weichmachers, 0,2 Gew.-Teilen mindestens eines Emulgators und 1 Gew.-Teil Harnstoff.

Fig. 1 zeigt eine mögliche Ausbildungsform der erfindungsgemässen Vorrichtung:

Die Nummer (1) bis (6) kennzeichnen die Zonen eines beispielhaften Doppelwellenextruders (20), welche geheizt werden können, (7) kennzeichnet die Eingabeöffnung in den Einzugsbereich, die mit zwei Feststoffdosiervorrichtungen bestückt sein kann, (8) eine zweite Zugabeöffnung für die Flüssigkeitsdosiervorrichtung, (9) die Extruderöffnung für den Entgasungsstutzen, (10) eine beliebige Düse, (11a) und (11b) eine zweistufige Knetkammer, (12) bis (15) weitere, nichterfindungswesentliche Knetzonen zur eventuellen Einarbeitung von dem Stand der Technik entsprechenden Additiven.

Fig. 2 zeigt zum Vergleich einen üblichen Doppelwellenextruder mit einer Schneckengeometrie gemäss dem Stand der Technik. Die Nummern (1) bis (6) kennzeichnen auch hier die Zonen des Extruders, (7) die Eingabeöffnung im Einzugsbereich, (8) eine zweite Zugabeöffnung, in der in der Kunststoffindustrie üblichen Weise die Additive zudosiert werden, (9) die Extruderöffnung für den Entgasungsstutzen, (10) eine beliebige Düse und (11) bis (16) verschiedene Knetzonen.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird unter Benutzung der erfindungsgemässen Vorrichtung mindestens eine chemisch modifizierte Stärke über eine Feststoffdosiervorrichtung in den Einzugsbereich eines Extruders am Anfang der ersten Extruderzone eindosiert und mittels den Förderelementen der Schnecke in die geheizte zweite Zone des Extruders gefördert. Gleich am Anfang dieser zweiten Zone wird über eine Flüssigkeitsdosiervorrichtung eine ohne Fremdwasserzusatz vorhomogenisierte, flüssige Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung zudosiert. Wird ein Weichmacher verwendet, der sich infolge seines hohen

Schmelzpunktes bei 60 °C nicht mit dem Emulgator und dem Additiv flüssig vorhomogenisieren lässt, so kann dieser alternativ neben der Stärke separat als Feststoff über eine zweite Feststoffdosievorrichtung in den Einzugsbereich des Extruders eindosiert und mit der chemisch modifizierten Stärke zusammen in die zweite Extruderzone gefördert werden, in der dann die vorhomogenisierte, flüssige Emulgator-Additiv-  
 5 Mischung zudosiert wird. Selbstverständlich ist bei der kombinierten Verwendung von Weichmachern mit hohen und niedrigen Schmelzpunkten auch die Kombination beider Dosierarten möglich. Anschliessend wird die chemisch modifizierte Stärke-Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung mittels den Förderelementen der Schnecke in die zwischen der zweiten und dritten Extruderzone liegenden geschlossene Knetkammer gefördert. Diese Knetkammer wird durch Rückstauelemente begrenzt und ist bevorzugt zweistufig  
 10 ausgebildet. In dieser Knetkammer erfolgt auf kleinstem Raum die intensive mechanische Bearbeitung der genannten Mischung. Dadurch werden die Schnecken von den hohen Drehmomenten, die bei Vorrichtungen dem Stand der Technik entsprechend auftreten, entlastet.

Nach erfolgtem Aufschluss der Stärkekörper und vollständiger Plastifizierung wird die homogene Schmelze nach der Knetkammer mittels den Förderungselementen der Schnecke zu der am Ende der geheizten vierten Extruderzone liegenden Entgasungsöffnung gefördert und bevorzugt durch Anlegen eines verminderten Druckes ent gast. Nach Durchlaufen der geheizten fünften Extruderzone wird die homogene, thermoplastisch verarbeitbare Stärkeschmelze in der geheizten sechsten Extruderzone durch eine geeignete Düse gepresst, abgekühlt und granuliert oder geformt.

Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens sowie der erfindungsgemässen Stärkeschmelze sind:

- 20 - die Möglichkeiten der offenen Verfahrensweise ohne Beimischung von Fremdwasser
- die verbesserte Formstabilität und verminderte Schrumpfung der aus ihr hergestellten Produkte aufgrund ihrer hohen Erstarrungsgeschwindigkeit
- die guten mechanischen Eigenschaften, wie z.B. Flexibilität, da keine Versprödung eintritt
- die gute Lagerfähigkeit von z.B. hergestelltem Granulat aufgrund reduzierter Wasseraufnahme
- 25 - die hohe Schmelzestabilität bei niedrigen Schmelzviskositäten
- und damit die Möglichkeit, eine niedrigviskose Stärkeschmelze zu erzielen, ohne dass die zur Herstellung von Folien notwendige Zähigkeit herabgesetzt wird.

Vorteile der erfindungsgemässen Vorrichtung sind:

- 30 - Regulierungsmöglichkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit der Stärkeschmelze über einen definierten Staudruck vor der Düse aufgrund des Entgasungsschrittes
- Wirtschaftliche Durchsätze, da keine Schneckenblockierung durch zu hohe Drehmomente auftritt
- Vollständige Aufschliessung und Plastifizierung der Stärke auf kleinstem Raum in einer geschlossenen Knetkammer.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

35 Der in den Beispielen genannte Wassergehalt wurde nach Karl-Fischer bestimmt und die Schmelzviskosität wurde bei 160 °C und 236,4 N in einem Göttfert-Schmelzdurchflussviskosimeter gemessen. Zur Bestimmung der Schlagzähigkeit wurden aus dem Stärkegranulat Prüfkörper hergestellt und nach DIN 53 453 bei Raumtemperatur gemessen.

#### 40 Beispiel 1

Extrudereinstelldaten:

- a) Extruderzonen:
  - 45 (1) Raumtemperatur
  - (2) 130 °C
  - (3) 130 °C
  - (4) 100 °C
  - (5) 100 °C
  - 50 (6) 150 °C
- b) Druck: Zone (6) (30-40 bar)  $3 \times 10^6$  -  $4 \times 10^6$  Pa
- c) Drehmoment: 70 %
- d) Unterdruck: (-0,4 bar)  $-4 \times 10^4$  Pa.

In den Einzugsbereich (Extruderzone 1) eines gleichlaufenden, dichtkämmenden Doppelwellenextruders mit einer Schneckengeometrie gemäss Fig. 1 und einem Schneckenlängen-Durchmesserverhältniss von 41 wurden 70 Gew.-% Hydroxypropyl-Maisstärke mit einem Substitutionsgrad von 0,06 und einem Amylosegehalt von 50 Gew.-% und 12,8 Gew.-% Sorbitol an der Stelle 7 von Fig. 1 separat eindosiert, im Extruder gleichzeitig vermischt und gefördert. 0,2 Gew.-% Magnesiumstearat wurden mit 2 Gew.-% Harnstoff bei

60 °C in 15 Gew.-% Glycerol gelöst. Diese vorhomogenisierte Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung wurde an der Stelle 8 von Fig. 1 in den Extruder (Zone 2) eindosiert, dann im Extruder gleichzeitig vermischt und weitergefördert. Nach dem Aufschliessen der Stärkekörner und vollständigem Plastifizieren der Stärkemischung in der Knetkammer 11 (Extruderzonen 2 und 3) zu einer homogenen Schmelze, 5 wurde die Stärkeschmelze durch Anlegen eines Unterdrucks an der Stelle 9 von Fig. 1 (Extruderzone 4) entgast. Nach Durchlaufen der Extruderzone (5) wurde die homogene, thermoplastisch verarbeitbare Stärkeschmelze in der Extruderzone (6) durch eine Düse als Strang mit geringer Strangaufweitung (Düse: 3 mm, Strang: 4 mm) extrudiert, abgekühlt und granuliert. Das gelbstichige Granulat hatte einen Wassergehalt von 5-8 Gew.-% gegenüber einem Wassergehalt der eingesetzten Stärke von 9-12 Gew.-%. Die so 10 hergestellte homogene, thermoplastisch verarbeitbare Stärkeschmelze besitzt eine Schmelzviskosität von 3000 Pa.s bei 160 °C und 236,4 N und eignete sich z.B. zur Herstellung von Folien auf einer in der Kunststoffindustrie üblichen Anlage bei 100-200 °C.

### **Beispiel 2**

15 Extruder-Vorrichtung, Extrudereinstelldaten, Verfahren, Weichmacher, Emulgator und Additiv wie in Beispiel 1 unter Verwendung von Hydroxyethyl-Kartoffelamylose mit einem Substitutionsgrad von 0,1 (Amylosegehalt: 100 Gew.-%). Der austretende Extrusionsstrang zeigte keinerlei Strangaufweitung, das daraus hergestellte Granulat hatte einen Wassergehalt von 5-8 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt von 20 10 Gew.-% der eingesetzten Amylose.

Farbe	glasklar
Schmelzviskosität	2000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	ohne Bruch

25

### **Beispiel 3**

30 Extruder-Vorrichtung, Extrudereinstelldaten, Verfahren, Weichmacher, Emulgator und Additiv wie in Beispiel 1 unter Verwendung von Hydroxypropyl-Maisstärke mit einem Substitutionsgrad von 0,1 und einem Amylosegehalt von 70 Gew.-%. Der austretende Extrusionsstrang zeigte nur eine geringe Strangaufweitung (Düse: 3 mm, Strang: 4 mm), das daraus hergestellte Granulat hatte einen Wassergehalt von 5-8 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt von 9-12 Gew.-% der eingesetzten Stärke.

35

Farbe	gelbschichtig
Schmelzviskosität	2500 Pa.s (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	ohne Bruch

40

### **Beispiel 4**

45 Extruder-Vorrichtung, Extrudereinstelldaten, Verfahren, Weichmacher, Emulgator und Additiv wie in Beispiel 1 unter Verwendung von 70 Gew.-% Hydroxypropyl-Maisstärke mit einem Substitutiongrad von 0,1 und einem Amylosegehalt von 20 Gew.-%. Der austretende Extrusionsstrang quillt stark auf (Düse: 3 mm, Strang: 6 mm), das daraus hergestellte Granulat hatte einen Wassergehalt von 5-8 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt von 9-12 Gew.-% der eingesetzten Stärke.

50

Farbe	transparent
Schmelzviskosität	6000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	ohne Bruch

55

### **Vergleichsbeispiel 1**

Extrudereinstelldaten:

## a) Extruderzonen:

- 5 (1) Raumtemperatur  
 (2) 120 °C  
 (3) 100 °C  
 (4) 100 °C  
 (5) 120 °C  
 (6) 120 °C

10 b) Druck: Zone (6): (30-40 bar)  $3 \times 10^6$  -  $4 \times 10^6$  Pa

c) Drehmoment 115% (Durchsatz 6 kg/h)

15 Es wurde ein gleichlaufender, dichtkämmender Doppelwellenextruder mit 6 beheizbaren Extruderzonen (ZSK-30 von Werner & Pfleiderer) mit einer in der Kunststoffindustrie üblichen Schneckengeometrie gemäss Fig. 2 und einem Schneckenlängen-Durchmesser-Verhältnis von 41 verwendet. 69 Gew.-% native Kartoffelstärke, 15 Gew.-% Glycerol, 15 Gew.-% Wasser und 1 Gew.-% Magnesiumstearat werden gemäss Stand der Technik in einem Intensivmischer vorgemischt und über eine Bandwaage gemäss Stand der Technik an der Stelle 7 von Fig. 2 in den Einzugsbereich (Zone 1) des Extruders dosiert und dem Stand der Technik entsprechend extrudiert. Dabei erforderte die Stärkemasse so hohe Drehmomente, dass die Schnecken blockiert wurden. Der austretende Extrusionsstrang enthält nicht-plastifiziertes Stärkepulver und quillt an der Düse (Durchmesser: 3 mm) stark auf (Strangdurchmesser: 8 mm). Nach 24-stündigem Abkühlen bricht ein extrudierter Stärkestrang beim Biegen infolge Versprödung.

20

Schmelzviskosität	nicht messbar (160 °C / 236,4N)
Schlagzähigkeit	nicht messbar
Farbe	glasklar

25

Vergleichsbeispiel 2

Extrudervorrichtung und Extrudereinstelldaten wie in Vergleichsbeispiel 1, aber Drehmoment 80-90 % (Durchsatz: 6 kg/h). Analog Vergleichsbeispiel 1, aber anstelle von Kartoffelstärke wurde Maisstärke mit einem Amylosegehalt von 70 Gew.-% eingesetzt. Der austretende Extrusionsstrang quillt auf (Düse: 3 mm, Strang: 6 mm) und enthält nicht-plastifiziertes Stärkepulver. Nach 24-stündigem Abkühlen bricht ein extrudierter Stärkestrang beim Biegen infolge Versprödung.

35

Farbe	braun, trübe
Schmelzviskosität	nicht messbar (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	nicht messbar

40

Vergleichsbeispiel 3

Extrudervorrichtung und Extrudereinstelldaten wie in Vergleichsbeispiel 1, aber Drehmoment 100 % (Durchsatz 6 kg/h). 45 70 Gew.-% Maisstärke mit einem Amylosegehalt von 70 Gew.-% wurde an der Stelle 7 von Fig. 2 in den Einzugsbereich (Zone 1) des Extruders eindosiert. Nach Durchlaufen einer ersten Knetzone (11) wurde über eine Flüssigkeits-Dosievorrichtung an der Stelle 8 von Fig. 2 (Extruderzone 2) 30 Gew.-% Glycerol zudosiert. In den folgenden Knetzonen (12) und (13) (Extruderzonen 2 und 3) wurde der Weichmacher in die Stärke eingearbeitet. In einer weiteren Knetzone (14) (Extruderzone 3) erfolgte der Ausschluss der Stärkekörner und die Plastifizierung.

50 Die weiteren Knetzonen (15) und (16) (Extruderzonen 3 und 4) vor der Entgasung (Extruderzone 4) ermöglichen die Einarbeitung von eventuell weiteren Additiven. Der austretende Extrusionsstrang war frei von Stärkepulvereinschlüssen und zeigte nur eine geringe Strangaufweitung (Düse: 3 mm, Strang: 4 mm). Der Strang blieb flexibel, es trat keine Versprödung auf. Das aus dem extrudierten Stärkestrang hergestellte Granulat hatte einen Wassergehalt von 5-7 Gew.-% gegenüber einem Wassergehalt von 10 Gew.-% der eingesetzten Maisstärke.

Farbe	trübe, gelbstichig
Schmelzviskosität	nicht messbar (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	ohne Bruch

5

**Vergleichsbeispiel 4**

Extrudervorrichtung und Extrudereinstelldaten wie in Vergleichsbeispiel 3, aber Drehmoment 100 % (Durchsatz 6 kg/h). 10 Gew.-% Maisstärke mit einem Amylosegehalt von 70 Gew.-% und 15 Gew.-% Sorbitol wurden an der Stelle 7 von Fig. 2 separat in den Einzugsbereich (Zone 1) des Extruders eindosiert. Nach Durchlaufen einer ersten Knetzone (11) wurde über eine Flüssigkeits-Dosievorrichtung an der Stelle 8 von Fig. 2 15 Gew.-% Glycerol eindosiert. Weiteres Verfahren wie in Vergleichsbeispiel 3. Strangaufweitung und Flexibilität des extrudierten Stärkestranges wie in Vergleichsbeispiel 3. Das hergestellte Granulat besass einen Wassergehalt von 6-8 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt der eingesetzten Maisstärke von 10 Gew.-%.

Farbe	trübe, gelbstichig
Schmelzviskosität	nicht messbar (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	ohne Bruch

20

**Vergleichsbeispiel 5**

Extrudervorrichtung, Extrudereinstelldaten und Verfahren wie in Vergleichsbeispiel 3, aber Drehmoment > 115 % (Durchsatz 6 kg/h) und Einsatz von 80 Gew.-% Maisstärke mit einem Amylosegehalt von 70 Gew.-% und 20 Gew.-% Glycerol. Strangaufweitung und Flexibilität des extrudierten Stärkestranges wie in Vergleichsbeispiel 3. Die Stärkemasse erforderte jedoch so hohe Drehmomente, dass die Schnecken blockiert wurden. 30 Strangaufweitung und Flexibilität des extrudierten Stärkestranges wie in Vergleichsbeispiel 3. Das hergestellte Granulat besass einen Wassergehalt von 5-7 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt der eingesetzten Maisstärke von 10 Gew.-%.

Farbe	trübe, gelbstichig
Schmelzviskosität	nicht messbar (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	ohne Bruch

40

**Vergleichsbeispiel 6**

Extrudervorrichtung, Extrudereinstelldaten und Verfahren wie in Beispiel 1, aber ein Drehmoment von 50-70 % (Durchsatz 8 kg/h) und Verwendung einer Maisstärke mit einem Amylosegehalt von 70 Gew.-% sowie 15 Gew.-% Sorbitol und 15 Gew.-% Glycerol als Weichmacher. Strangaufweitung und Flexibilität des extrudierten Stärkestranges wie in Vergleichsbeispiel 3. Das hergestellte Granulat besass einen Wassergehalt von 5-8 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt der eingesetzten Maisstärke von 10 Gew.-%.

Farbe	gelbstichig, teilweise klar
Schmelzviskosität	nicht messbar (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	ohne Bruch

**Vergleichsbeispiel 7**

Analog Vergleichsbeispiel 6, aber unter Verwendung einer Maisstärke mit einem Amylosegehalt von 50 Gew.-%. Strangaufweitung und Flexibilität des extrudierten Stärkestranges wie in Vergleichsbeispiel 6. Das

hergestellte Granulat besass einen Wassergehalt von 5-8 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt der eingesetzten Maisstärke von 12 Gew.-%.

5	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">Farbe</td><td style="padding: 2px;">gelbstichig, teilweise klar</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Schmelzviskosität</td><td style="padding: 2px;">nicht messbar (160 °C / 236,4 N)</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Schlagzähigkeit</td><td style="padding: 2px;">6,3 kJ / m<sup>2</sup></td></tr> </table>	Farbe	gelbstichig, teilweise klar	Schmelzviskosität	nicht messbar (160 °C / 236,4 N)	Schlagzähigkeit	6,3 kJ / m <sup>2</sup>
Farbe	gelbstichig, teilweise klar						
Schmelzviskosität	nicht messbar (160 °C / 236,4 N)						
Schlagzähigkeit	6,3 kJ / m <sup>2</sup>						

#### 10 Vergleichsbeispiel 8

Analog Vergleichsbeispiel 6, aber Verwendung einer Hydroxypropyl-Maisstärke mit einem Amylosegehalt von 50 Gew.-%.

Strangaufweitung und Flexibilität des extrudierten Stärkereststranges wie Vergleichsbeispiel 6. Das hergestellte Granulat besass einen Wassergehalt von 5-8 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt der eingesetzten Hydroxypropyl-Maisstärke von 10 Gew.-%.

20	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">Farbe</td><td style="padding: 2px;">gelbstichig, teilweise klar</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Schmelzviskosität</td><td style="padding: 2px;">30'000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Schlagzähigkeit</td><td style="padding: 2px;">ohne Bruch</td></tr> </table>	Farbe	gelbstichig, teilweise klar	Schmelzviskosität	30'000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)	Schlagzähigkeit	ohne Bruch
Farbe	gelbstichig, teilweise klar						
Schmelzviskosität	30'000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)						
Schlagzähigkeit	ohne Bruch						

#### Vergleichsbeispiel 9

25 Analog Vergleichsbeispiel 8, aber mit einem Durchsatz von 8-9 kg/h und anstelle von 15 Gew.-% Sorbitol nur 14,8 Gew.-% Sorbitol und 0,2 Gew.-% Glycerolmonostearat. Strangaufweitung und Flexibilität des extrudierten Stärkereststranges wie in Vergleichsbeispiel 6. Das hergestellte Granulat besass einen Wassergehalt von ca. 6 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt der eingesetzten Hydroxypropyl-Maisstärke von 10 Gew.-%.

35	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">Farbe</td><td style="padding: 2px;">leicht gelbstichig, nahezu transparent</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Schmelzviskosität</td><td style="padding: 2px;">15'000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Schlagzähigkeit</td><td style="padding: 2px;">ohne Bruch</td></tr> </table>	Farbe	leicht gelbstichig, nahezu transparent	Schmelzviskosität	15'000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)	Schlagzähigkeit	ohne Bruch
Farbe	leicht gelbstichig, nahezu transparent						
Schmelzviskosität	15'000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)						
Schlagzähigkeit	ohne Bruch						

#### Vergleichsbeispiel 10

40 Herstellung einer Schmelze unter Verwendung des Extruders von Vergleichsbeispiel 1, aber den Extrudereinstellwerten und dem Verfahren sowie der chemisch modifizierten Stärke, Weichmacher, Emulgator und Additiv von Beispiel 1. Dabei erforderte die Stärkemasse so hohe Drehmomente, dass die Schnecken blockiert wurden. Die sehr dünnflüssige Schmelze eignete sich nicht zur Granulatherstellung.

45	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">Farbe</td><td style="padding: 2px;">klar, gelbstichig</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Schmelzviskosität</td><td style="padding: 2px;">500 Pa.s (160 °C / 236,4 N)</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Schlagzähigkeit</td><td style="padding: 2px;">nicht messbar</td></tr> </table>	Farbe	klar, gelbstichig	Schmelzviskosität	500 Pa.s (160 °C / 236,4 N)	Schlagzähigkeit	nicht messbar
Farbe	klar, gelbstichig						
Schmelzviskosität	500 Pa.s (160 °C / 236,4 N)						
Schlagzähigkeit	nicht messbar						

#### 50 Vergleichsbeispiel 11

Herstellung einer Schmelze aus 60 Gew.-% Hydroxypropyl-Maisstärke mit einem Substitutionsgrad von 0,06 und einem Amylosegehalt von 50 Gew.-% und 40 Gew.-% Glycerol unter Verwendung des Extruders von Beispiel 1. Die sehr dünnflüssige Schmelze war sehr klebrig und erstarrte nach dem Abkühlen nicht. Die Herstellung von Granulat war daher nicht möglich.

Farbe	klar, gelbstichig
Schmelzviskosität	2'000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	nicht messbar

5

**Vergleichsbeispiel 12**

- Extrudervorrichtung und Extrudereinstelldaten wie in Vergleichsbeispiel 1, aber Drehmoment 100 % Durchsatz 6 kg/h). 12,8 Gew.-% Sorbitol, 0,2 Gew.-% Magnesiumstearat und 2 Gew.-% Harnstoff wurden vorgemischt, dann mit 70 Gew.-% Hydroxypropyl-Maisstärke mit einem Substitutionsgrad von 0,06 und einem Amylosegehalt von 50 Gew.-% an der Stelle 7 von Fig. 2 mit zwei separaten Dosierbandwaagen in den Einzugsbereich (Extruderzone 1) eindosiert. Nach Durchlaufen einer ersten Knetzone (11) wurde über eine Flüssigkeits-Dosiervorrichtung an der Stelle 8 von Fig. 2 (Extruderzone 2) 15 Gew.-% Glycerol zudosiert. Weiteres Verfahren wie in Vergleichsbeispiel 3.
- Der so erhaltene Extrusionsstrang (konventionelle Dosierung mit konventioneller Vorrichtung) ist nur über kurze Bereiche flexibel und enthält zwischendurch immer wieder spröde Stellen. Das hieraus hergestellte Granulat (Wassergehalt 5-7 Gew.-% gegenüber dem Wassergehalt der eingesetzten Stärke von 9-12 Gew.-%) war für eine thermoplastische Verarbeitung unbrauchbar.

20

Farbe	transparent, gelbstichig
Schmelzviskosität	2'000 Pa.s (160 °C / 236,4 N)
Schlagzähigkeit	-----

25

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren Schmelze aus chemisch modifizierter Stärke, Weichmacher und/oder weiteren Additiven bei hinreichend erhöhten Temperaturen und Drücken, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:
  - a) Eindosieren einer chemisch modifizierten Stärke in den Einzugsbereich eines Extruders und deren Förderung,
  - b) Zudosieren einer ohne Fremdwasserzusatz vorhomogenisierten, flüssigen Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung, deren Vermischung mit der Stärke bei gleichzeitiger Förderung der Stärke-Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung,
  - c) Aufschliessen der Stärkekörner ohne Beimischung von Fremdwasser und vollständige Plastifizierung der genannten Mischung zu einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren Schmelze und deren Förderung,
  - d) Entgasen der Schmelze und deren weitere Förderung,
  - e) Auspressen der Schmelze durch eine Düse,
 wobei in den Schritten b) bis e) die genannte Mischung bzw. Schmelze hinreichend erhöhten Temperaturen, und in Schritt d) einem vermindernden Druck, und Schritt e) einem erhöhten Druck ausgesetzt wird.
  
2. Verfahren zur Herstellung einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren Schmelze aus chemisch modifizierter Stärke, Weichmacher und/oder weiteren Additiven bei hinreichend erhöhten Temperaturen und Drücken, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:
  - a) Separates Eindosieren einer chemisch modifizierten Stärke und mindestens eines Weichmachers in den Einzugsbereich eines Extruders, deren Vermischung und Förderung,
  - b) Zudosieren einer ohne Fremdwasserzusatz vorhomogenisierten, flüssigen Emulgator-Additiv-Mischung, deren Vermischung mit der Stärke-Weichmacher-Mischung bei gleichzeitiger Förderung der Stärke-Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung
  - c) Aufschliessen der Stärkekörner ohne Beimischung von Fremdwasser und vollständige Plastifizierung der genannten Mischung zu einer homogenen, thermoplastisch verarbeitbaren Schmelze und deren Förderung,

d) Entgasen der Schmelze und deren weitere Förderung,  
e) Auspressen der Schmelze durch eine Düse,  
wobei in den Schritten b) bis e) die genannte Mischung bzw. Schmelze hinreichend erhöhten  
Temperaturen, im Schritt d) einem vermindernden Druck und in Schritt e) einem erhöhten Druck  
ausgesetzt wird.

3. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Schritten b) bis e) die genannte Mischung bzw. Schmelze erhöhten Temperaturen von 100 °C bis 170 °C, insbesondere von 120 °C bis 150 °C, in Schritt d) einem vermindernden Druck von  $-2,5 \times 10^4$  Pa bis  $-6 \times 10^4$  Pa, bevorzugt von  $-4 \times 10^4$  Pa, und in Schritt e) einem erhöhten Druck von  $2 \times 10^6$  Pa bis  $1 \times 10^7$  Pa, bevorzugt  $3 \times 10^6$  Pa bis  $6 \times 10^6$  Pa, ausgesetzt wird.
4. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) mindestens ein Weichmacher in fester Form und in Schritt b) mindestens ein Weichmacher in flüssiger Form als Bestandteil der vorhomogenisierten, flüssigen Weichmacher-Emulgator-Additiv-Mischung eindosiert wird.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine chemisch modifizierte Stärke mit einem natürlichen Wassergehalt von 5 bis 16 Gew.-%, bevorzugt von 8 bis 12 Gew.-%, eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine chemisch modifizierte Stärke mit einem Amylosegehalt von 20 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt von 65 bis 100 Gew.-%, eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine durch Umsetzung ihrer OH-Gruppen mit Harnstoff und/oder Alkylenoxiden und/oder anderen Ether-, Ester-, Urethan-, Carbamat- oder Isocyanat-bildenden Stoffen hergestellte chemisch modifizierte Stärke oder deren Mischungen eingesetzt wird bzw. werden.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als chemisch modifizierte Stärke eine Hydroxyalkyl-, Acetyl-, Carbamatstärke oder deren Mischung(en) eingesetzt wird bzw. werden.
9. Verfahren gemäss den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass als chemisch modifizierte Stärke eine Stärke mit einem Substitutionsgrad von 0,05 bis 3,0, bevorzugt von 0,05 bis 0,1 eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die vorhomogenisierte flüssige Komponenten-Mischung bei ca. 60 °C vorhomogenisiert wurde.
11. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Weichmacher mit einem Schmelzpunkt kleiner als 60 °C eingesetzt wird.
12. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Weichmacher mit einem Schmelzpunkt grösser als 60 °C eingesetzt wird.
13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Weichmacher eine organische Verbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe, bevorzugt Polyol, besonders bevorzugt Sorbitol, Mannitol, D-Glykose, Glycerol, Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol oder Mischungen davon eingesetzt wird bzw. werden.
14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher in Mengen von 4,8 bis 39,8 Gew.-Teilen, bevorzugt von 9,8 bis 39,8 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 25 bis 30 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtmasse, eingesetzt wird.
15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv(e) Harnstoff und/oder Harnstoffderivate oder Mischungen davon in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt in Mengen von 2 Gew.-Teilen,

bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtmischung, eingesetzt wird (werden).

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Emulgator mit einem HLB-Wert von 0 bis 20, bevorzugt von 10 bis 20, eingesetzt wird.
- 5 17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Emulgator ein Metallstearat, Glycerolmonostearat, Polyoxyethylen (20)-Sorbitanmonolaurat, Polyoxyethylen (20)-Sorbitanmonopalmitat, Polyoxyethylen (40)-Stearat, Polyoxyethylen (100)-Stearat oder deren Mischung(en) eingesetzt wird (werden).
- 10 18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-Teilen, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 0,2 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtmischung eingesetzt wird.
- 15 19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltene homogene, thermoplastisch verarbeitbare, niedrigviskose Stärkeschmelze zu lagerstabilem Granulat weiterverarbeitet und/oder thermoplastisch geformte Teile daraus hergestellt.
- 20 20. Verfahren gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet dass die thermoplastisch geformten Teile durch Spritzgiessen, Blasformen, Extrusion, Koextrusion oder Spritzprägen hergestellt werden.
- 25 21. Verfahren gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man das lagerstabile Granulat zu Filmen und Folien, Hohlkörpern oder Laminaten weiterverarbeitet.
- 30 22. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Extruder (20) mit mehreren heizbaren Zonen besteht, dessen Schnecke für die Verfahrensschritte a) und b) aus Förderelementen, für den Verfahrensschritt c) aus Knet- und Rückstaeuelementen und für die Verfahrensschritte d) und e) aus Förderelementen besteht.
- 35 23. Vorrichtung gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Extruder für den Verfahrensschritt a) mindestens eine separate Dosievorrichtung für Feststoffe, für den Verfahrensschritt b) eine Flüssigkeitsdosievorrichtung, für den Verfahrensschritt d) einen Entgasungsstutzen und für den Verfahrensschritt e) eine Düse besitzt.
- 40 24. Vorrichtung gemäss den Ansprüchen 22 und 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Extruder ein Doppelwellenextruder ist.
- 25 25. Vorrichtung gemäss den Ansprüchen 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass durch Rückstaeuelemente eine geschlossene, bevorzugt zweistufige, Knetkammer gebildet wird.
- 45 26. Vorrichtung gemäss den Ansprüchen 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die geschlossene Knetkammer Knetelemente in Rechts- und/oder Linksausführung besitzt.
27. Vorrichtung gemäss den Ansprüchen 22 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Schnecke vor dem Verfahrensschritt d) weitere Knetelemente zur Einarbeitung von weiteren Additiven besitzt.
- 50 28. Homogene, thermoplastisch verarbeitbare Stärkeschmelze herstellbar nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 95 bis 53,2 Gew.-Teilen, bevorzugt 90 bis 57,2 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 72,8 bis 67,8 Gew.-Teilen mindestens einer chemisch modifizierten Stärke, bevorzugt mindestens einer Hydroxyalkylstärke, 4,8 bis 39,8 Gew.-Teilen, bevorzugt 9,8 bis 39,8 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 25 bis 30 Gew.-Teilen mindestens eines Weichmachers, 0,1 bis 2 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,2 Gew.-Teilen, mindestens eines Emulgators und 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,2 Gew.-Teilen Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten oder Mischungen davon, bezogen auf die Gesamtmischung, besteht.
- 55 29. Thermoplastisch verarbeitbare Stärkeschmelze gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 70 Gew.-Teilen mindestens einer Hydroxyalkylstärke, 27,8 Gew.-Teilen mindestens eines

Weichmachers, 0,2 Gew.-Teilen mindestens eines Emulgators und 2,0 Gew.-Teilen Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten oder Mischungen davon, bezogen auf die Gesamtmischung, besteht.

- 5        30. Stärkeschmelze gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 80 Gew.-Teilen mindestens einer Hydroxyalkylstärke, 18,8 Gew.-Teilen mindestens eines Weichmachers, 0,2 Gew.-Teilen mindestens eines Emulgators und 1 Gew.-Teil Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten oder Mischungen davon, bezogen auf die Gesamtmischung, besteht.
- 10      31. Homogene, niedrigviskose, thermoplastisch verarbeitbare Stärkeschmelze gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine hohe Schmelzstabilität und eine Schmelzviskosität von 500 bis 30'000 Pa.s, bevorzugt 1'000 bis 20'000 Pa.s, besonders bevorzugt 2'000 bis 10'000 Pa.s gemessen bei 160 °C und 236,4 N in einem Göttfert-Schmelzflussviskosimeter, aufweist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

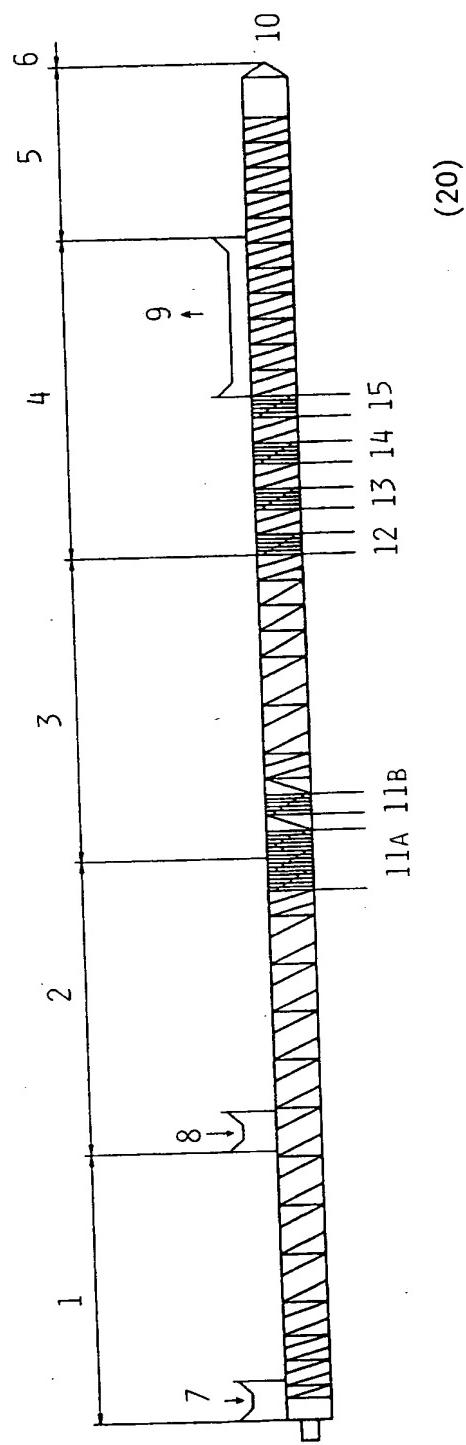


Fig. 1

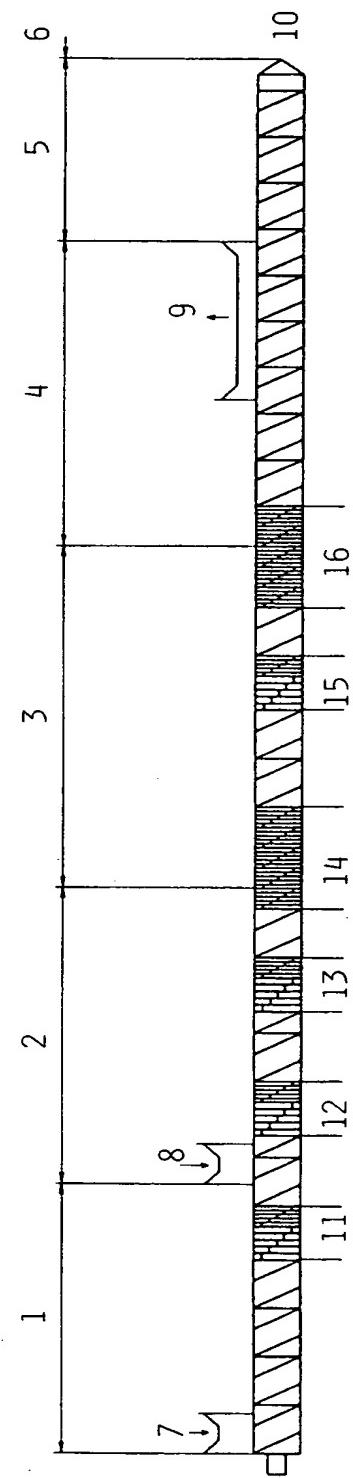


Fig. 2

This Page Blank (uspto)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 516 030 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92108818.3

(51) Int. Cl. 5: C08L 3/04, C08B 30/12,  
B29C 47/00

(22) Anmeldetag: 26.05.92

(30) Priorität: 29.05.91 DE 4117628

(71) Anmelder: EMS-INVENTA AG  
Selnaustrasse 16  
CH-8001 Zürich(CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.12.92 Patentblatt 92/49

(72) Erfinder: Buehler, Friedrich Severin, Dr. rer.  
nat.

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI NL SE

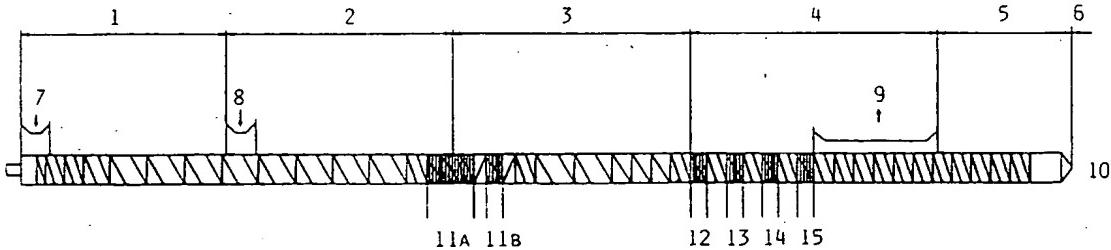
Caznerwiese am Bach 8K  
CH-7430 Thusis(CH)  
Erfinder: Casanova, Josef  
Via Ginellas 2  
CH-7402 Bonaduz(CH)  
Erfinder: Ernst, Hansjörg  
Via Calundis 19  
CH-7013 Domat/Ems(CH)  
Erfinder: Schultze, Hans-Joachim, Dr. rer. nat.  
Tittwiesenstrasse 11  
CH-7000 Chur(CH)

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 24.03.93 Patentblatt 93/12

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Stärkeschmelze sowie nach diesem Verfahren  
erhältliche Produkte.

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren und eine  
Vorrichtung zur Herstellung einer homogenen,  
thermoplastisch verarbeitbaren, niedrigviskosen  
Schmelze hoher Schmelzestabilität aus chemisch  
modifizierter Stärke, Weichmachern, Emulgatoren  
und dem bevorzugten Additiv Harnstoff und/oder

Harnstoffderivat(en). Die erfindungsgemäße Stärkeschmelze hat eine Schmelzviskosität von 500 bis 30'000 Pa.s bei 160 °C und 234,6 N in einem Göttfert-Schmelzflussviskosimeter und wird zur Herstellung von geformten Teilen jeglicher Art verwendet.



(20)

Fig. 1

EP 0 516 030 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 8818

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)												
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch													
A,P	WO-A-9 202 559 (CERESTAR HOLDING B.V.)  * Ansprüche 1-3,5-10 * ---	1-6,13, 16-22	C08L3/04 C08B30/12 B29C47/00												
A,D	WO-A-9 014 938 (GOODMAN FIELDER WATTIE AUSTRALIA LIMITED)  * Seite 9, Zeile 25 - Seite 12, Zeile 22 * * Ansprüche 1-3,5-23,29,30 * ---	1-8,13, 19-24,28													
A	EP-A-0 400 531 (BUTTERFLY S.R.L.)  * Seite 2, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 40 * * Beispiele 1,2,6,7 * ---	1,2,4,5, 10,13, 15,21													
A,D	EP-A-0 118 240 (WARNER-LAMBERT COMPANY)  -----														
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)												
			C08L C08B C08J B29C												
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchierort  DEN HAAG</td> <td>Abschlußdatum der Recherche  21 JANUAR 1993</td> <td>Prüfer  BETTELS B.R.</td> </tr> <tr> <td colspan="3">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">           X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet            Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie            A : technologischer Hintergrund            O : nichtschriftliche Offenbarung            P : Zwischenliteratur         </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze            E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist            D : in der Anmeldung angeführtes Dokument            L : aus andern Gründen angeführtes Dokument              &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument         </td> </tr> </table>				Recherchierort  DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche  21 JANUAR 1993	Prüfer  BETTELS B.R.	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchierort  DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche  21 JANUAR 1993	Prüfer  BETTELS B.R.													
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE															
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur															
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument															